

УДК 543.55.054.1

Е.П. КОРЧАГИН, аспирант института ПМТ (МИЭТ)
Научный руководитель Н.Ю. КУЗМИЧЁВ, ст. преподаватель
института ПМТ (МИЭТ), г. Зеленоград

**ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-
КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ**

Мировые тенденции по усилению экологической безопасности питьевой воды предполагают обязательное определение в воде следов тяжёлых металлов, а именно — Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и других токсичных элементов (мышьяка, кобальта, хрома, никеля, ртути и др.). [1-2] Настоящая работа посвящена разработке отечественных методов и средств определения тяжёлых металлов в воде. Выбор определяемых металлов обусловлен тем, что они строго лимитируются международными стандартами и, как известно, участвуют в глобальном процессе антропогенного перераспределения токсичных природных элементов.

Актуальность подобных исследований заключается и в необходимости создания системы мониторинга качества воды. Поиск научно-технических достижений в области аналитических методов был проведен нами на уровне международных стандартов. В результате установлено, что специалистами в области таких методов, как масс-спектрометрический, атомно-абсорбционный, эмиссионно-спектральный, эмиссионный рентгеноспектральный, электрохимический и др., был создан комплекс методик определения $n \times 10^{-4}$ – $n \times 10^{-8}$ масс. % большой группы элементов периодической системы в широком ассортименте вод.

В данной работе показана возможность и целесообразность использования метода инверсионной вольтамперометрии (далее — ИВ) для определения экологически опасных и токсичных неорганических загрязнений в воде, используемой в высокотехнологичных микроэлектронных производствах предприятий (см. рис. 1).

В последнее время метод ИВ получил интенсивное развитие как наиболее высокочувствительный и в то же время экономичный метод анализа различных материалов. Основой внедрения метода в аналитическую практику является наличие качественного методического обеспечения, которое определяется достаточным числом аттестованных и стандартизованных методик выполнения анализа.



Рисунок 1. Внешний вид инверсионного вольтамперометрического аналитического комплекса

Рассматриваемая нами методика основывается на проведении инверсионно-вольтамперометрического анализа пробы воды после ее предварительной подготовки. Метод ИВ основан на способности элементов, осажденных на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, специфичном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток любого из них прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения *Zn*, *Cd*, *Pb*, *Cu* из раствора подготовленной пробы на индикаторном электроде проходит при потенциале электролиза, равном (-1,4 В) относительно хлорсеребряного электрода, в течение заданного времени электролиза. [3]

Общая схема анализа методом ИВ состоит из этапов, представленных на рис. 2.

Массовые концентрации загрязняющих примесей в воде определяются по методу добавок контрольных растворов с известной концентрацией аттестованных смесей (АС) элементов.

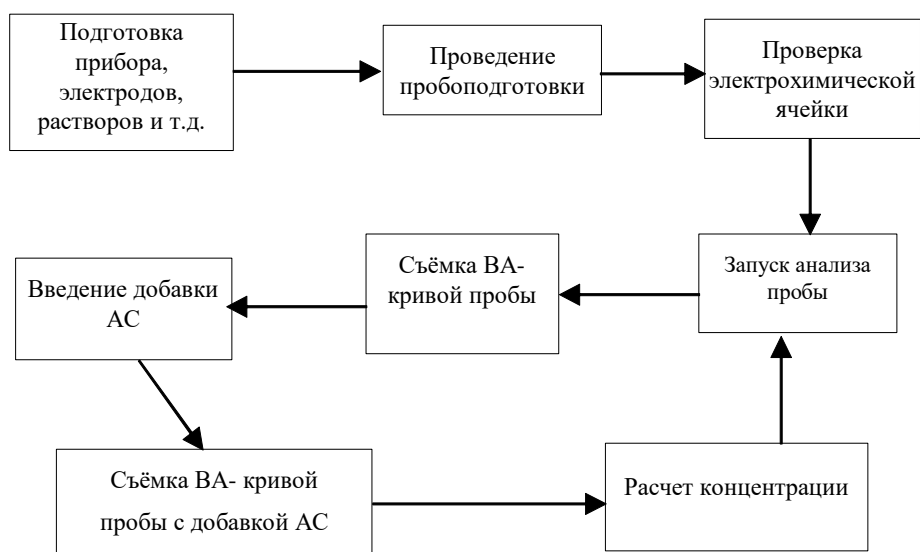


Рисунок 2. Схема ИВ-анализа проб широкого ассортимента вод

Потенциалы регистрируемых аналитических сигналов *Zn*, *Cd*, *Pb*, *Cu* на фоне HCOOH соответственно равны: *Zn* — $(-0,9 \pm 0,1)$ В; *Cd* — $(-0,6 \pm 0,1)$ В; *Pb* — $(-0,4 \pm 0,1)$ В; *Cu* — $(0,1 \pm 0,1)$ В.

В работе апробированы различные методы пробоподготовки, а также изучены различные способы деструкции: мокрое озоление, сухое сжигание, электрохимическое окисление, УФ-разрушение и др. Апробировано также несколько способов пробоподготовки воды к анализу на содержание тяжелых металлов:

- сухое озоление под действием кислорода воздуха или кислорода из баллона;
- мокрое озоление, которое предполагает окисление $S_{\text{ТОС}}$ кислотами-окислителями и их смесями при повышенной температуре;
- электрохимическая обработка проб, основанная на окислении $S_{\text{ТОС}}$, обычно в присутствии хлорид-ионов путем либо прямого анодного окисления $S_{\text{ТОС}}$, либо косвенного — через реакции с частицами генерированных окислителей (вероятно, радикального характера);
- фотохимическая пробоподготовка, которая широко используется при облучении растворов, содержащих органические вещества, светом ртутной лампы с длинами волн короче 400 нм, где протекают первичные или вторичные фотореакции. Количество распавшихся под действием УФ молекул пропорционально квантовому выходу, интенсивности и продолжительности облучения. [4]

Массовые концентрации загрязняющих примесей в высокочистой воде определяются по методу добавок аттестованных смесей (АС) элементов.

Метод вольтамперометрического анализа основан на измерении тока, протекающего в цепи электрохимической ячейки в зависимости от приложенного к её электродам поляризирующего напряжения, а именно — на предварительном электрохимическом накоплении определенного компонента на поверхности или в объёме индикаторного электрода с последующей регистрацией вольтамперограммы, отражающей электрохимическую реакцию продукта накопления. Зависимость тока от потенциала (вольтамперограмма) в инверсионной вольтамперометрии имеет форму пика.

Высота пика пропорциональна концентрации вещества в растворе. Волны или пики могут быть анодными, если электрохимическое вещество окисляется, или катодными, если оно восстанавливается. Потенциал полуволны или пика определяется в основном природой реагирующих веществ, благодаря чему он может быть критерием для проведения качественного анализа. [5]

При наличии в растворе ячейки нескольких элементов с достаточно разнесенными потенциалами полуволн в прямой вольтамперометрии (или пиков в инверсионной вольтамперометрии) вольтамперограмма представ-

ляет собой совокупность волн (в прямой вольтамперометрии) или пиков (в инверсионной вольтамперометрии), которую также можно использовать для количественного химического анализа (КХА).

Концентрация элементов-примесей рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{пробы}} = \frac{I_{\text{проба}} \cdot C_{\text{добавка}} \cdot V_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{минерализата}}}{(I_{\text{добавка}} - I_{\text{проба}}) \cdot V_{\text{аликвоты}} \cdot M_{\text{навески}}} \quad (\text{мг/дм}^3 \text{ или мг/кг}),$$

где: $I_{\text{пробы}}$ — высота пика элемента на кривой пробы (мкА); $C_{\text{добавки}}$ — концентрация аттестованного раствора (мг/дм³); $V_{\text{добавки}}$ — объем добавки (мл); $V_{\text{минерализата}}$ — объем минерализата (мл); $V_{\text{проба с добавкой}}$ — высота пика элемента на кривой пробы с добавкой (мкА); $V_{\text{аликвоты}}$ — объем аликвоты (мл); $M_{\text{навески}}$ — величина навески (г или мл).

Продолжительность однократного измерения (анализа) находится в следующих пределах: без пробоподготовки — (2...10) мин; с УФ-облучением пробы — (10...30) мин. Продолжительность измерения определяется методикой анализа.

Особенности эксперимента при ИВ-определении тяжелых металлов свидетельствуют о том, что возможности метода ИВ и его совершенствования, обеспечивающего улучшение метрологических характеристик, реализованы еще не полностью — как минимум, в плане его инструментализации, которая, в свою очередь, определяется аппаратным оформлением метода. К новым инструментальным вариантам вольтамперометрии относится вольтамперометрия переменного тока (ИВНТ), при которой на постоянное напряжение поляризации подается переменное напряжение малой амплитуды различной формы, в результате чего регистрируется кривая зависимости переменной составляющей тока ячейки от постоянной составляющей напряжения поляризации. Нами сопоставлены возможности определения цинка, кадмия, свинца и меди в условиях метода ИВ в режимах линейно-меняющегося полярографирования, а также переменнотокowego полярографирования с прямоугольной и синусоидальной формой поляризующего напряжения.

В таблице 1 приведены результаты инверсионно-вольтамперометрического определения следов тяжелых металлов в талой воде, получаемой из проб снега, собираемого из 3 различных районов Зеленограда.

Таблица 1. Содержание металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} в воде г. Зеленограда

Определяемый элемент	Концентрации в воде, мкг/л			Деионизованная вода (ГУ НПК «ТЦ» МИЭТ)
	Водопроводная			
	(6 мкр)	(11 мкр)	(1 мкр)	
Цинк (II)	100,0–250,0	20,0–200,0	100,0–200,0	не обнаружено
Медь (II)	5,0–20,0	10,0–20,0	5,0–15,0	не обнаружено
Свинец (II)	0–7,0	0–3,0	0–5,0	не обнаружено

Из представленных данных следует, что «следовые» количества тяжелых металлов присутствуют во всех пробах. При этом результаты анализов свидетельствуют о том, что кадмий в системах питьевых водозаборов не обнаружен. В пробах деионизованной воды, взятой из НПК «ТЦ», МИЭТ-пики, соответствующие ионам определяемых металлов, не обнаружены вовсе (см. рис. 3).

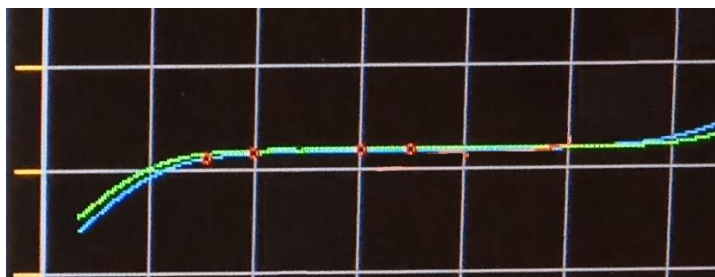


Рис. 3. ВАХ воды, очищенной в НПК «ТЦ» МИЭТ

Данное обстоятельство свидетельствует о высокой степени очистки воды и позволяет использовать её для нужд микроэлектроники.

Список литературы:

1. Яншин А.Л., Мелуа А.И. Уроки экологических просчетов. — М.: Мысль, 1991. — 430 с.
2. Зигель Х. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Основы и концепции. Уч. пособие для вузов. — М.: Мир, 1993, - 368 с.
3. Хаханина Т.И., Жирков М.В., Никитина Н.Г., Ковалева А.Ю., Утенкова С.Б., Хаханин С.Ю., Черных С.П. «Разработка нового ГОСТ Р «Вода высокой чистоты. Инверсионно-вольтамперметрические методы контроля тяжелых металлов». // В межвузовском сборнике. Научные основы технологий, материалов, приборов и систем электронной техники. —М.: МИЭТ, 2002, с.114-120.

4. Кузьмичев Н.Ю., Харач О.Г. «Исследования по инверсионно-вольтамперометрическому определению потенциально опасных следов металлов в объектах экосферы предприятий электронной промышленности» /Тез. докл. X всероссийской межвузовской научно-техн. конф. студентов и аспирантов Микроэлектроника и информатика. – М.: МИЭТ, 2003, с.338.
5. Панин В.Ф., Сечин А.И., Федосова В.Д. Экология для инженера. Учебно-справочное пособие. Под ред. В.Ф.Панина – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001, - 284 с.